

<p>95-293848/39 A97 D25 E16 (A25 E17) WITC 94.02.23 WITCO SURFACTANTS GMBH *DE 4405702-A1 94.02.23.94DE-4405702 (95.08.24) D06M 13/46 High conc. aq. softeners with good storage stability - contain special ester-quat., bis-quat. amino-poly:ol, perfume oil, short-chain alcohol, opt. amino:amide and electrolyte salt, and water C95-132243 Addnl. Data: BIRKHAN H, FENDER M, IRRGANG B, LOEFFERT C, SCHUESSLER S</p>	<p style="text-align: right;">E P 669 091</p> <p>A(10-E8A, 12-W12A) D(11-B15A, 11-B15B) E(10-A21, 10-A22C, 10-A22E, 10-B1D, 10-E4J, 10-E4L, 10-E4M3, 10-H1D)</p> <p>$[(R^6)(R^1)(R^2)N(CH_3)CHCH_2O(AO)_nCH_2(CH_3)CHN(R^7)(R^3)(R^4)]^+A^-$ (3)</p> <p>$R^{13}O(CH_2)_cO(CH_2)_dO)_eOR^{14}$ (4)</p> <p>$R^8 = H$ or Me or (at least once) an opt. substd., opt. multiple bond-contg. 6-22C acyl gp.; $R^9 = Me$ or $-CH_2-CHR^8-OH$; $R^{10} = H, Me, Et$ or $-C_2H_4-OH$; $a = 1$ or 2; $b = 3$; $A =$ organic and/or inorganic anion; $R^{11} =$ opt. substd., opt. multiple bond-contg. 6-22C hydrocarbyl; $R^{12} = Me, Et$ or $-C_2H_4OH$; $AO = -CHMe-CH_2-O-$ and/or $-CH_2-CH_2-O-$; $R^1-R^4 = H-(O-CHR-CH_2)_m-$; $R = H, Me$ or Et;</p> <p style="text-align: right;">DE 4405702-A+</p>
<p>Aq. softeners (I) contain (A) 22-30 wt. % ester-quat(s) of formula (1), (B) 0-7 wt. % aminoamide of formula (2), (C) 0.5-6 wt. % cpd. of formula (3), (D) 0-1.5 wt. % electrolyte salt, (E) 0.5-1.5 wt. % perfume oil, (F) 2.0-7.0 wt. % short-chain alcohol and/or a cpd. of formula (4), and (G) water to 100 wt. %.</p> <p>$[R^9N(R^{10}CH_2CH(R)OR^8)_a]((CH_2CH(R)OH)_{b-a})]^+A^-$ (sic) (1)</p> <p>$[R^{11}C(O)NH(CH_2)_3N(CH_3)_2R^{12}]^+A^-$ (2)</p>	

<p>$m = 1-10$; $R^6, R^7 =$ as for R^{10}; $n = 1-30$; $R^1, R^{14} = H, Me$ or Et; $c, d = 2-6$; and $e = 1-10$</p> <p>MORE SPECIFICALLY $R^8 =$ opt. substd., opt. unsatd. 8-18C acyl with an iodine no. of 20-50, or a palm oil fatty acid residue with an iodine no. of 30-40. In (C), the sum of all $m = 4-30$; $AO = -CHMe-CH_2-O-$; $n = 1-15$; $R^6, R^7 = Me$ and $A^- = CH_3OSO_3^-$.</p> <p>USE Used as softeners for washing textiles.</p> <p>ADVANTAGE Enables the prodn. of highly conc. softeners which give the treated textile material an agreeable soft feel and improved re-wettability.</p> <p>PREFERRED COMPOSITION (I) contains 24-29 wt. % of cpd. (1).</p>	<p>EXAMPLE Component (A) consisted of the reaction product of HPaCT (RTM: palm oil fatty acid with an iodine no. of 37 and an acid no. of 209) and triethanolamine (2:1.25) with 15 wt. % dipropylene glycol, quaternised with dimethyl sulphate. A 31 % dispersion was obtd. by mixing 31.8 g (A) with 1.00 g Sandolan Walkblau NBL (RTM: 1 % dye soln.), 0.25 g Antifoam DB 110A (RTM: foam suppressant), 2.80 g component (II) (formula (3) with $AO =$ propylene oxide, $n = 5.6$, $R^1-R^4 = H(OCH_2CH_2)_m-$, total $m = 20$, $R^6-R^7 = Me$, $A = CH_3OSO_3^-$), 1.00 g Fragrance D60515W (RTM: perfume oil) 0.62 g $CaCl_2$ and water (to 100 g).</p> <p>This dispersion had a final viscosity of 120 (80) mPa.S (as made) and 500 (above 300) mPa.S after storage for 4 weeks.</p> <p>Values in brackets refer to a similar prod. without component (II), which had a concn. of only 22%. (MB) (10pp1712DwgNo.0/0)</p> <p style="text-align: right;">DE 4405702-A</p>
---	--

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 669 391 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95102124.5**

(51) Int. Cl.⁸: **C11D 1/645**, C11D 3/50,
C11D 3/43

(22) Anmeldetag: **16.02.95**

(30) Priorität: **23.02.94 DE 4405702**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.95 Patentblatt 95/35

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **Witco Surfactants GmbH**
Industriegebiet West
D-36396 Steinau an der Strasse (DE)

(72) Erfinder: **Birkhan, Horst**
Waldstrasse 24

D-36396 Steinau-Ulm bach (DE)

Erfinder: **Fender, Michael**

Kettler Strasse 7

D-63628 Bad Soden-Salmünster (DE)

Erfinder: **Irrgang, Bernhard, Dr.**

Erfurter Strasse 2

D-63628 Bad Soden-Salmünster (DE)

Erfinder: **Löffert, Christiane**

Poststrasse 1

D-36391 Schlüchtern (DE)

Erfinder: **Schüssler, Simone**

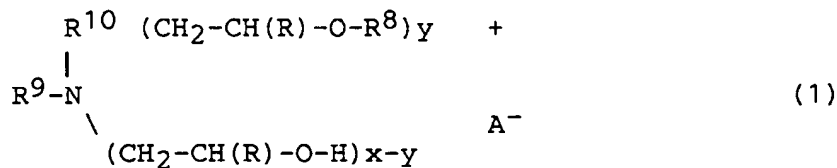
Faulhaberstrasse 37

D-36619 Bad Orb. (DE)

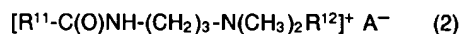
(54) **Hochkonzentrierte wässrige Weichspülmittel mit verbesserter Lagerstabilität.**

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Weichspülmittel enthaltend

A) 22 - 30 Gew.-% mindestens eines Esterquats der allgemeinen Formel (1)

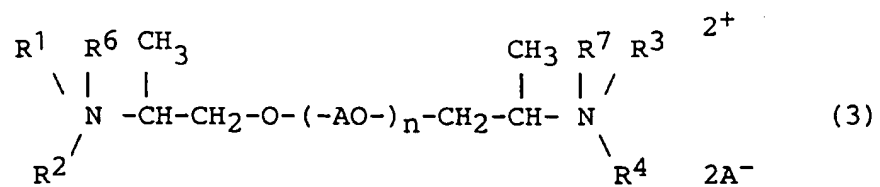


B) 0 - 7 Gew.-% eines Aminoamids der allgemeinen Formel (2)



C) 0,5 - 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (3)

EP 0 669 391 A2



und Elektrolytsalze, Parfümöle, kurzkettige Alkohole und Wasser.

Die vorliegende Erfindung betrifft Weichspülmittel für Gewebe in Form von wäßrigen Dispersionen.

Beim Waschen von Textilien werden im letzten Waschgang bekannterweise sogenannte Weichspüler eingesetzt. Damit wird eine Verhärtung des Gewebes, die durch das Trocknen hervorgerufen wird, vermindert. Der Griff der so behandelten Textilien wie Hand- und Badetücher sowie Leib- und Bettwäsche wird angenehm beeinflusst.

Üblicherweise werden als Weichspüler kationische Verbindungen verwendet, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben langkettigen Alkylresten auch Ester- oder Amidgruppen enthalten können, beispielsweise wie in US-PS 3 349 033, 3 644 203, 3 997 453, 4 073 735, 4 119 545 usw. beschrieben. Diese Komponenten werden allein oder in Mischungen mit anderen kationenaktiven oder auch neutralen Substanzen in Form von wäßrigen Dispersionen dem Spülbad zugegeben.

Häufig eingesetzt werden Ammoniumverbindungen, die Esterbindungen enthalten wie beispielsweise in EP-A-0 239 910, US-PS 3 915 867, US-PS 4 137 180, US-PS 4 830 771 beschrieben.

Besonders weit verbreitet sind Esterverbindungen auf Basis von Triethanolamin wie [N-methyl-N,N-bis-(beta-C₁₄₋₁₈-acyloxyethyl)-N-beta-hydroxyethyl]ammonium methosulfat, die unter Handelsnamen wie TE-TRANYL® AT 75 (Warenzeichen der KAO Corp.), STEPANTEX® VRH 90 (Warenzeichen der Stepan Corp.) oder REWOQUAT® WE 18 (Warenzeichen der REWO Chemische Werke GmbH) vertrieben werden.

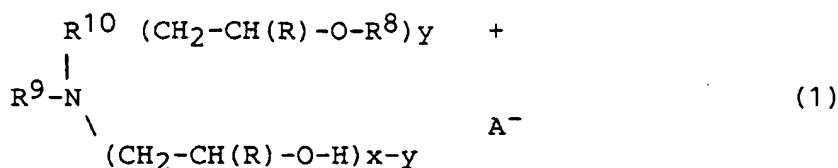
Unter Verwendung an sich bekannter Batch-Verfahren können mit diesen Produkten Weichspülmittel ohne Verwendung von Hilfsmitteln wie ethoxilierte Alkohole und Amine (US-PS 4 844 823), Fettsäuren (DE-A-38 18 061) stabile Dispersionen (das heißt mit Viskositätssteigerungen von weniger als 100 mPas innerhalb von vier Wochen Lagerung) mit einer Ausgangsviskosität von unter 100 mPas nur bis zu einer Konzentration von 20 Gew.-% hergestellt werden. Moderne Forderungen nach sogenannten "Ultra-Konzentrat" mit Konzentrationen höher als 20 Gew.-% können somit nicht erfüllt werden.

Bei höherem Feststoffgehalt ist Zugabe von verdünnenden Substanzen notwendig wie beispielsweise Alkohol- oder Aminethoxylate oder -propoxylate oder Mischungen (EP-A-0 346 634, US-PS 4 844 823) oder auch Di-Fettsäuretrialkanolaminester-Salze (WO 93/16157). Bei all diesen Beispielen mit obengenannten Viskositätsregulatoren, das heißt Substanzen, die die zubereitete Dispersion dünnflüssig halten, ist ein maximaler Feststoffgehalt von bis zu 27 - 28 % zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, diese Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und möglichst hochkonzentrierte, Weichspülmittel enthaltende, wäßrige Dispersionen herzustellen.

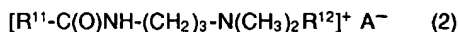
Die Aufgabe wurde gelöst durch Mitverwendung von alkoxilierten Aminen auf Basis von Polypropylenoxid.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Weichspülmittel, enthaltend
A) 22 - 30 Gew.-% mindestens eines Esterquats der allgemeinen Formel (1)



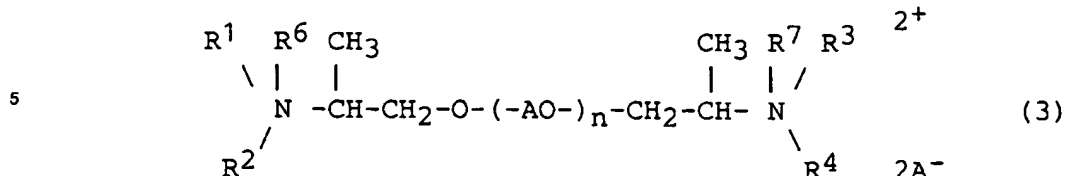
worin R = H, -CH₃ oder -C₂H₅, R⁸ = H oder -CH₃ und mindestens einmal ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Acylrest mit 6 - 22 C-Atomen, vorzugsweise 8 - 18 C-Atomen und R⁹ = -CH₃ oder ein Rest -CH₂-CH(R)-OH sein kann, R¹⁰ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄-OH, und worin y = 1 oder 2 und x = 2 und A⁻ ein organisches und/oder anorganisches Anion ist, und

B) 0 - 7 Gew.-% eines Aminoamids der allgemeinen Formel (2)

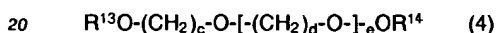


worin R¹¹ ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 6 - 22 C-Atomen, vorzugsweise 8 - 18 C-Atomen, und R¹² einer der Reste -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄-OH und A⁻ ein organisches oder anorganisches Anion ist, und

C) 0,5 - 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (3)



- 10 worin AO der Rest $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und/oder der Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden die Reste $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-)_m$ bedeuten, worin $\text{R} = \text{H}$ oder ein Methyl- oder Ethylrest und $m = 1 - 10$, wobei die Summe aller m vorzugsweise zwischen 4 - 30, insbesondere 4 - 20, liegt, R^5, R^7 gleich oder verschieden $\text{H}, -\text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ und $n = 1 - 30$, vorzugsweise 1 - 15 und insbesondere 2 - 8 ist und A^- ein organisches und/oder anorganisches Anion ist und
- 15 D) 0 - 1,5 Gew.-% eines Elektrolytsalzes und
 E) 0,5 - 1,5 Gew.-% eines Parfümöls und
 F) 2,0 - 7,0 Gew.-% eines kurzkettigen Alkohols und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



worin $\text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ unabhängig voneinander $\text{H}, \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-$; $c, d = 2 - 6$ und $e = 1 - 10$ bedeuten, G) ad 100 Gew.-% Wasser.

Weitere Gegenstände sind durch die Ansprüche gekennzeichnet.

- 25 Die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Verbindungen der allgemeinen Formel 1 werden nach den auf diesem Gebiet allgemein bekannten Verfahren durch Veresterung von Alkanolaminen mit Fettsäure und anschließender Quaternierung hergestellt.

Als Fettsäuren für die Veresterung bzw. Umesterung werden die auf diesem Gebiet bekannten und üblichen einbasischen Fettsäuren auf Basis natürlicher pflanzlicher und tierischer Öle mit 6 - 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, wie insbesondere Kokosfettsäuren, Palm-, Talg-, Ricinusfettsäuren in Form ihrer Glyceride, Methyl- oder Ethylester oder als freie Säuren.

Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, das heißt Mehrfachbindungen, kann - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf Jodzahlen zwischen 30 - 50 eingestellt werden.

- 35 Die Jodzahl, also Maßzahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Talgfettsäuren und Palmfettsäuren mit Jodzahlen zwischen 35 - 45. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

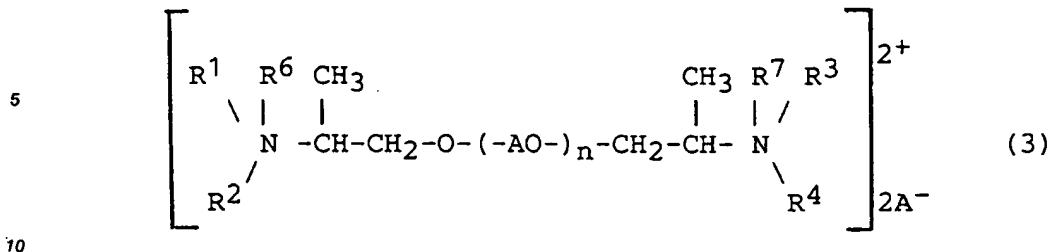
- 40 Die Veresterung oder Umesterung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt. Hierbei wird das Alkanolamin mit der dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechenden Menge an Fettsäure oder Fettsäureester, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, Methansulfonsäure oder hypophosphoriger Säure unter Stickstoff, bei 160 - 240 °C umgesetzt und das sich bildende Reaktionswasser bzw. der Alkohol kontinuierlich abdestilliert, wobei zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls der Druck vermindert werden kann.

Auch die anschließende Quaternierung erfolgt nach bekannten Verfahren. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise so verfahren, daß der Ester, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, vorzugsweise eines der allgemeinen Formel (4) mit insbesondere Methoxypropanol, 1,2-Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, bei 60 - 90 °C mit equimolaren Mengen des Quaternierungsmittels unter Rühren, gegebenfalls unter Druck, versetzt wird und die Vervollständigung der Reaktion durch Kontrolle der Gesamtaminzahl überwacht wird.

Die Menge an Lösungsmittel wird vorzugsweise so gewählt, daß sie der in der Endrezeptur verwendeten Menge entspricht.

- Beispiele für die mitverwendeten Quaternierungsmittel sind kurzkettige Dialkylphosphate und -sulfate wie insbesondere Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, kurzkettige Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Methylchlorid.

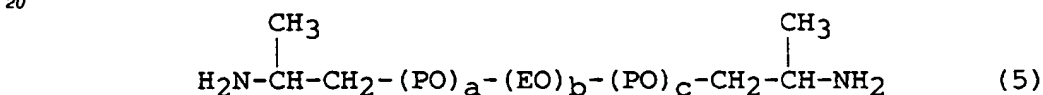
Erfindungsgemäß werden Verbindungen der allgemeinen Formel (3) mitverwendet



worin AO der Rest $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und/oder der Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden die Reste $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-)_m$ bedeuten.

15 worin R = H oder ein Methyl- oder Ethylrest und m = 1 - 10, wobei die Summe aller m vorzugsweise zwischen 4 - 20 liegt, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden H, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄OH und n = 1 - 30, vorzugsweise 1 - 15 und insbesondere 2 - 8 ist und A⁻ ein organisches und/oder anorganisches Anion ist.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß mitverwendeten Ammoniumverbindungen können die folgenden Aminverbindungen der Formel (5) eingesetzt werden:



worin



und EO -(O-CH₂-CH₂)- bedeuten und worin a, b, c = 0 - 20 mit a + b + c = n = 1 - 30, vorzugsweise 1 - 15 und insbesondere 2 - 8 sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen auf Basis von PO mit a + c = 1 - 15 und insbesondere 2 - 8.

Diese Verbindungen sind handelsüblich und werden nach bekannten Verfahren durch die Umsetzung von Polyoxyalkylenalkoholen mit Ammoniak unter Druck gewonnen.

Die Polyoxyalkylenalkohole werden hergestellt durch Addition eines Alkylenoxides, im wesentlichen Propylenoxid, Ethylenoxid oder eine Mischung aus beiden, unter Anwendung eines üblichen Verfahrens an 40 eine Verbindung, die ein oder mehrere aktive Wasserstoffatome enthält oder durch Polymerisation von Alkylenoxiden.

Als Verbindungen, welche ein oder mehrere aktive Wasserstoffatome enthalten, können Monoalkohole wie Ethanol, Isopropanol, Butanol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, insbesondere aber Methanol oder Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Polyglycerin, Polyvinylalkohole verwendet werden.

Die Polyoxyalkylenalkohole weisen Molgewichte im Bereich von ca. 100 bis 10.000, vorzugsweise ca. 130 - 5.000 und besonders bevorzugt ca. 150 - 2.000 auf.

Die weitere Umsetzung zu den Aminen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Aminolyse der freien Hydroxylgruppen oder deren Ester, insbesondere der Schwefelsäureester. Bei höheren Alkoholen erfolgt der Austausch der OH-Gruppe gegen die Aminogruppe mittels homogener, insbesondere aber heterogener Katalyse an Festkontakten. Hier stehen insbesondere zwei Methoden zur Verfügung. Die eine arbeitet mit dehydrierenden, die andere mit hydrierenddehydrierend wirkenden Katalysatoren.

Über Temperatur- bzw. Druckeinfluß und Ammoniaküberschuß sowie die erforderlichen Verweilzeiten gibt es jeweils umfassende Literaturangaben (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Band 11/1 S. 108ff und GB-PS 384 714, US-PS 2 017 051, US-PS 2 078 922).

Erfindungsgemäß wurden folgende Verbindungen nach Formel (5) bevorzugt:

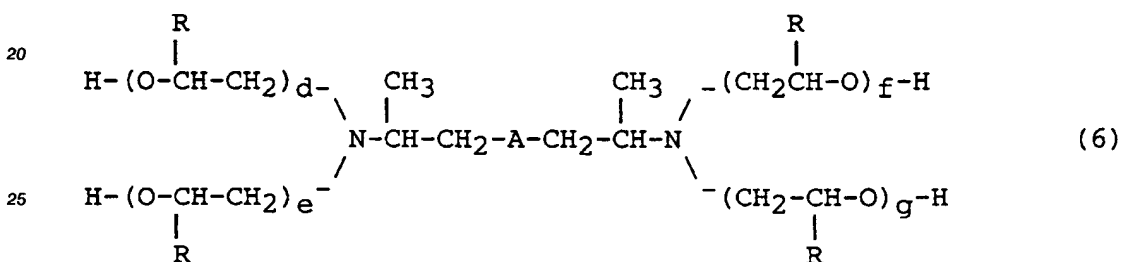
$$\begin{aligned} a + c + n &= 2 - 8 \\ b &= 0 \end{aligned} \quad (I)$$

oder

$$\begin{aligned} a + c + n &= 2 - 3 \\ b &= 6 - 9 \end{aligned} \quad (II)$$

Die Verbindungen nach Formel (5) werden anschließend nach an sich bekannten Verfahren alkoxyliert, d. h. vorzugsweise ethoxyliert bzw. propoxyliert. Im allgemeinen wird dabei so verfahren, daß man die Amine in einem Druckreaktor bei 120 - 160 °C, gegebenenfalls in Gegenwart basischer, insbesondere alkalischer Katalysatoren bei 1 - 4 bar mit einer dem gewünschten Alkoxylierungsgrad entsprechenden Menge an Alkylenoxid, erfindungsgemäß bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen, abreagiert.

Erhalten werden Verbindungen der allgemeinen Formel (6)



worin A -(PO)_a-(EO)_b-(PO)_c bedeutet, und worin a, b, c, EO und PO die gleiche Bedeutung wie oben aufgeführt haben und d + e + f + g = m = 4 - 40 und die Reste R unabhängig voneinander -H, -CH₃ oder C₂H₅ sein können.

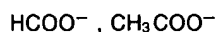
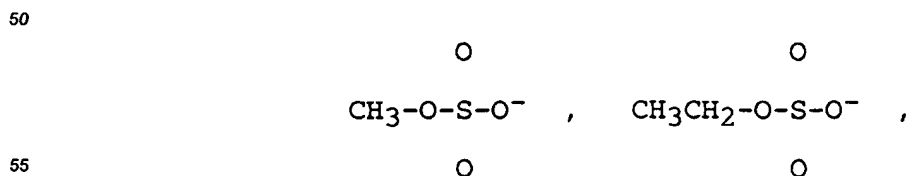
Bevorzugte Verbindungen nach Formel (6) sind Verbindungen mit

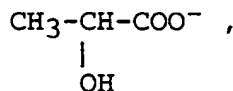
$$\begin{aligned} d + e + f + g &= m = 4 - 20 \\ R &= \text{H}. \end{aligned} \quad (III)$$

Die Quaternierung bzw. die Herstellung der Salze der Verbindungen (6) wird nach den auf diesem Gebiet bekannten Verfahren durchgeführt und führt zu den erfindungsgemäßen Aminquats bzw. Aminsalzen der allgemeinen Formel (3), worin R⁶ und R⁷ die angegebene Bedeutung haben.

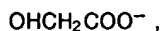
Die Herstellung der Salze erfolgt im allgemeinen so, daß man die Säuren gegebenenfalls als wäßrige oder alkoholische Lösungen in einer dem gewünschten Salzbildungsgrad entsprechenden Menge bei 20 - 80 °C den vorgelegten Poly(oxyalkylen)alkanolaminverbindungen und bei gutem Rühren gegebenenfalls unter Kühlung portionsweise zugibt. Die Quaternierung erfolgt entsprechend den allgemein bekannten Verfahren, wobei die Poly(oxyalkylen)alkanolamine, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, auf 40 - 80 °C aufgeheizt und portionsweise mit dem Quaternierungsmittel in einer dem gewünschten Quaternierungsgrad entsprechenden Menge versetzt werden.

Als Anionen A⁻ kommen demnach bevorzugt in Betracht:

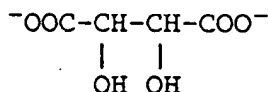




5



10



15 Neben den Komponenten der allgemeinen Formeln (1), (2), (3) können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wäscheweichspülmittel noch die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel mit- verwendet werden. Es sind dies insbesondere Farb- und Duftstoffe, Elektrolyte zur Viskositätsregulierung.

Durch die erfindungsgemäße Kombination können hochkonzentrierte Weichspülmittel hergestellt werden, welche den behandelten Textilmaterialien neben einem angenehm weichen Griff ein verbessertes
20 Rücknetzvermögen verleihen.

Die Herstellung der Weichspülmittel erfolgt durch Emulgieren oder Dispergieren der jeweiligen Einzelkomponenten in Wasser. Hierbei können die auf diesem Gebiet üblichen Verfahrensweisen angewendet werden.

Üblicherweise geht man dabei so vor, daß das bis auf ca. 10 °C unterhalb des Klarschmelzpunktes der Weichmacher vorgewärmte Wasser vorgelegt wird, unter gutem Rühren erst die Farbstofflösung, dann die
25 gegebenenfalls erforderliche Antischaumemulsion und schließlich die klare Schmelze der einzelnen Weichmacher nacheinander eindispersiert wird. Nach Zugabe einer Teilmenge einer Elektrolytlösung wird Parfümöl zudosiert, nachfolgend die restliche Menge Elektrolyt-Lösung, und danach läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die erfindungsgemäßen Weichspülmittel können dabei die angegebenen
30 Komponenten innerhalb der angegebenen Grenzen enthalten.

Wie die zum bekannten Stand der Technik gehörenden Weichspülmittel werden die erfindungsgemäßen Weichspüler im Anschluß an den eigentlichen Waschvorgang im letzten Spülgang zugegeben. Die Anwendungskonzentration liegt nach dem Verdünnen mit Wasser je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1 - 10 g Weichspülmittel pro Liter Behandlungsflotte.

35

Herstellung der Dispersionen:

Das bis auf ca. 10 °C unterhalb des Klarschmelzpunktes der Weichmacher vorgewärmte Wasser wurde vorgelegt, unter gutem Rühren erst die Farbstofflösung, dann die gegebenenfalls erforderliche Antischaumemulsion und schließlich die klare Schmelze der einzelnen Weichmacher nacheinander eindispersiert.
40 Nach Zugabe einer Teilmenge einer Elektrolytlösung wurde Parfümöl zudosiert, nachfolgend die restliche Menge Elektrolyt-Lösung, und danach ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die erfindungsgemäßen Weichspülmittel enthielten dabei die angegebenen Komponenten innerhalb der angegebenen Grenzen.

45

Analysenmethoden:

Die Viskosität wurde mit einem handelsüblichen Brookfield-Viskosimeter (Typ: LVT) gemessen. Die Dispersionen wurden vor den Messungen für mindestens sechs Stunden bei 20 °C zur Temperierung
50 gelagert.

Die Trockensubstanz wurde mit einem Mettler LP 16 Trockengerät bestimmt. Die zu messende Probe wurde auf ein Flies aus Glasfasern aufgebracht (ca. 1,5 g) und bei einer konstanten Temperatur (105 oder 130 °C) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem jeweiligen Anfangs- und Endgewicht errechnete sich die Trockensubstanz.

55 In den Beispielen bedeuten:

EP 0 669 391 A2

Komponente I:

Formel (3) mit AO = Propylenoxid $n = 5,6$

5 $R^1, R^2, R^3, R^4 = H(O-CH_2-CH_2-)_m$, worin die Summe von $m = 4$
ist, $R^6, R^7 = -CH_3$, $A^- = CH_3OSO_3^-$.

Komponente II:

Formel (3) mit AO = Propylenoxid $n = 5,6$

10 $R^1, R^2, R^3, R^4 = H(O-CH_2-CH_2-)_m$, worin die Summe von $m = 20$ ist, $R^6, R^7 = -CH_3$, $A^- = CH_3OSO_3^-$.

Komponente III:

Formel (3) mit AO = Propylenoxid $n = 5,6$

15 $R^1, R^2, R^3, R^4 = H(O-CH_2-CH_2-)_m$, worin die Summe von $m = 10$ ist, $R^6, R^7 = -CH_3$, $A^- = CH_3OSO_3^-$.

Komponente A:

20 Umsetzungsprodukt aus HPaCT und TEA = 2 : 1,25 mit 15 Gew.-% DPG, quaterniert mit Dimethylsul-
fat (DMS).

TEA =

Triethanolamin

DPG =

Dipropylenglykol

HPaCT*:

Palmfettsäure mit einer Säurezahl von
209, einer Jodzahl von 37 und einer C-
Kettenverteilung von

C-14 1

C-16 47

C-16' -

C-17 -

C-18 14

C-18' 36

C-18'' 1

HTiCT*:

Talgfettsäure mit einer Säurezahl von
205, einer Jodzahl von 41 und einer C-
Kettenverteilung von

C-14 2

C-16 26

C-16' 2

C-17 2

C-18 28

C-18' 37

C-18'' 2

* Handelsprodukt der Firma Henkel KGaA Düsseldorf.

Komponente A¹:

HPaCT : TEA = 2 : 1,13, 10 Gew.-% Isopropanol, quaterniert mit DMS

5

Komponente A²:

HTiCT : TEA = 2 : 1,13, 10 Gew.-% Isopropanol, quaterniert mit DMS.

10 Komponente B:

Formel (2) mit R¹¹ der Rest HPaCT, R¹² = -CH₃, 15 Gew.-% DBG.

Beispiele

15

Beispiel 1

31,8 g Komponente A

1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL der Fa. Sandoz)

20 0,25 g Entschäumungsmittel (Ahtifoam DB 110 A der Fa. Dow)

2,80 g Komponente II

1,00 g Parfümöhl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)

0,62 g CaCl₂

ad 100 Wasser, 13 °dH.

25 Trockensubstanz: 31 %.

Die Endviskosität dieser Dispersion betrug 120 mPas. Lagerung über einen Zeitraum von 4 Wochen führte zu einem Anstieg auf ca. 500 mPas.

Beispiel 2

30

30,1 g Komponente A

1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)

0,25 g Entschäumungsmittel (Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)

1,60 g Komponente B

35 2 g Komponente II

1,00 g Parfümöhl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)

0,73 g CaCl₂

ad 100 Wasser, 13 °dH.

Trockensubstanz: 30,5 %.

40 Die Endviskosität betrug 120 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 700 mPas.

Beispiel 3

30,1 g Komponente A

45 1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)

0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)

1,60 g Komponente B

1,00 g Komponente I

1,00 g Parfümöhl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)

50 0,85 g CaCl₂

ad 100 Wasser, 13 °dH.

Trockensubstanz: 30,1 %.

Die Endviskosität betrug 110 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 250 mPas.

55 Beispiel 4

30,1 g Komponente A

1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)

EP 0 669 391 A2

0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
1,60 g Komponente B
2,00 g Komponente III
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
5 0,73 g CaCl₂
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 30,7 %.
Die Endviskosität betrug 130 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 500 mPas.

10 Beispiel 5

30,1 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
15 1,60 g Komponente B
2,00 g Komponente I
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0,79 g CaCl₂
ad 100 Wasser, 13 °dH.
20 Trockensubstanz: 30,3 %.
Die Endviskosität betrug 100 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 250 mPas.

Beispiel 6

25 30,1 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
1,60 g Komponente B
1,00 g Komponente I
30 1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0,85 g CaCl₂
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 30,1 %.
Die Endviskosität betrug 110 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 250 mPas.

35

Beispiel 7

30,1 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
40 0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
1,60 g Komponente B
3,00 g Komponente I
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0,93 g CaCl₂
45 ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 31,3 %.
Die Endviskosität betrug 130 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 500 mPas.

Beispiel 8

50

30,6 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
3,00 g Komponente I
55 1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0,70 g CaCl₂
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 29,2 %.

EP 0 669 391 A2

Die Endviskosität betrug 120 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 140 mPas.

Beispiel 9

- 5 31,8 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
2,00 g Komponente I
1,00 g Parfümöl Fragranca® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
- 10 0,87 g CaCl₂
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 31,0 %.
Die Endviskosität betrug 140 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 250 mPas.

15 Beispiel 10

- 29,7 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
- 20 5,90 g Komponente III
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 31,1 %.
Die Endviskosität betrug 90 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 100 mPas.

25

Beispiel 11

- 28,2 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
- 30 0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
9,50 g Komponente I
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 33,5 %.
- 35 Die Endviskosität betrug 75 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 250 mPas.

Beispiel 12

- 28,6 g Komponente A
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
- 40 0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
6,80 g Komponente II
1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 13 °dH.
- 45 Trockensubstanz: 31,1 %.
Die Endviskosität betrug 80 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 100 mPas.

Beispiel 13

- 50 26,7 g Komponente A
1,60 g Komponente B
1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,25 g Entschäumungsmittel Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
7,30 g Komponente II
- 55 1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 13 °dH.
Trockensubstanz: 32,4 %.
Die Endviskosität betrug 90 mPas; nach 4 Wochen stieg die Viskosität auf ca. 150 mPas.

VergleichsbeispieleBeispiel 14:

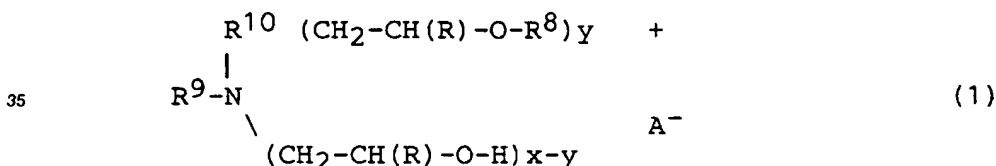
- 5 24,4 g Komponente A¹
 1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
 0,25 g Entschäumungsmittel (Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
 1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
 0,6 g CaCl₂
 10 ad 100 Wasser, 13 °dH.
 Trockensubstanz: ca. 22 %.
 Endviskosität: 80 mPas; nach vier Wochen Lagerung bei Raumtemperatur steigt die Viskosität auf über 300 mPas.

Beispiel 15:

- 24,5 g Komponente A²
 1,00 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
 0,25 g Entschäumungsmittel (Antifoam DB 110 A der Fa. Dow)
 20 1,00 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
 0,90 g CaCl₂
 ad 100 Wasser, 13 °dH.
 Trockensubstanz: ca. 22,5 %.
 Endviskosität: 110 mPas; nicht unter 100 mPas mit Hilfe von Elektrolytsalz einstellbar; bereits nach zwei
 25 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur steigt die Viskosität auf über 300 mPas.

Patentansprüche**1. Wäßrige Weichspülmittel, enthaltend**

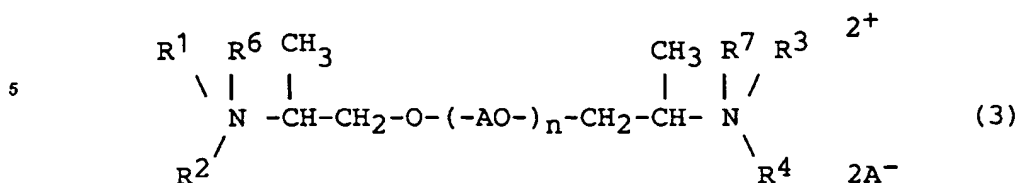
- 30 A) 22 - 30 Gew.-% mindestens eines Esterquats der allgemeinen Formel (1)



- 40 worin R = H, -CH₃ oder -C₂H₅, R⁸ = H oder -CH₃ und mindestens einmal ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Acylrest mit 6 - 22 C-Atomen und R⁹ = -CH₃ oder ein Rest -CH₂-CH(R)-OH sein kann, R¹⁰ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄-OH, und worin y = 1 oder 2 und x = 2 und A⁻ ein organisches und/oder anorganisches Anion ist, und
 B) 0 - 7 Gew.-% eines Aminoamids der allgemeinen Formel (2)



- 45 worin R¹¹ ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 6 - 22 C-Atomen und R¹² einer der Reste -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄-OH und A⁻ ein
 50 organisches oder anorganisches Anion ist, und
 C) 0,5 - 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (3)

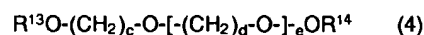


worin AO der Rest $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und/oder der Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden die Reste $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-)_m$ bedeuten, worin $\text{R} = \text{H}$ oder ein Methyl- oder Ethylrest und $m = 1 - 10$, R^6, R^7 gleich oder verschieden $\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ und $n = 1 - 30$ ist und A^- ein organisches und/oder anorganisches Anion ist und

D) 0 - 1,5 Gew.-% eines Elektrolytsalzes und

E) 0,5 - 1,5 Gew.-% eines Parfümöls und

F) 2,0 - 7,0 Gew.-% eines kurzkettigen Alkohols und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



worin $\text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ unabhängig voneinander $\text{H}, \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-$; $c, d = 2 - 6$ und $e = 1 - 10$ bedeuten, G) ad 100 Gew.-% Wasser.

2. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 24 - 29 Gew.-% der Esterquats der allgemeinen Formel (1) mitverwendet werden, worin R^8 ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Acylrest mit 8 - 18 C-Atomen und einer Jodzahl von 20 - 50 ist.
3. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 24 - 29 Gew.-% der Esterquats der allgemeinen Formel (1) mitverwendet werden, worin R^8 der Rest der Palmfettsäure mit einer Jodzahl von 30 - 40 ist.
4. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) Verbindungen der allgemeinen Formel (3) eingesetzt werden, worin die Summe aller m 4 bis 30 ist.
5. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) Verbindungen der allgemeinen Formel (3) eingesetzt werden, worin AO der Rest $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ist und $n =$ einen Wert zwischen 1 bis 15 haben kann.
6. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) Verbindungen der allgemeinen Formel (3) eingesetzt werden, worin $\text{R}^6, \text{R}^7 = \text{CH}_3$ und $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ist.